

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-138761

(43)Date of publication of application : 30.05.1995

(51)Int.Cl.

C23C 16/50

H01L 21/205

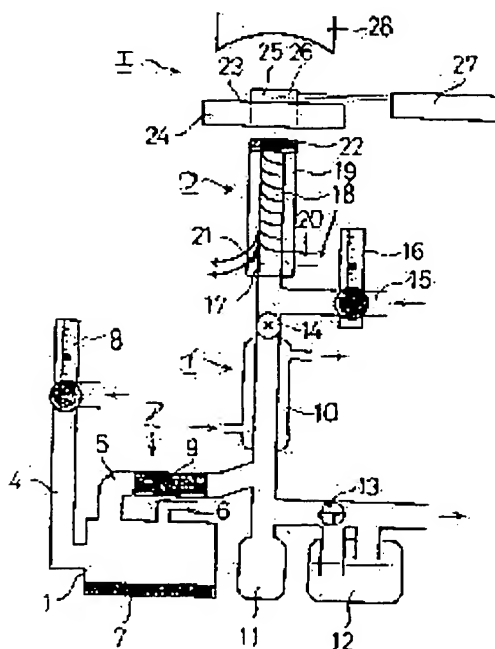
(21)Application number : 05-039006

(71)Applicant : RES DEV CORP OF JAPAN

(22)Date of filing : 26.02.1993

(72)Inventor : MARUYAMA KAZUNORI  
KOKOMA MASUHIRO  
OKAZAKI SACHIKO

## (54) METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING THIN FILM



(57)Abstract:

PURPOSE: To form thin films of various kinds of multicomponent metal compds. on a substrate at a low cost by introducing raw materials for forming the thin films in the form of a soln. mist by a discharge gas consisting essentially of a rare gas into an atm. pressure glow discharge area and generating a plasma discharge.

CONSTITUTION: A soln. 7 prepd. by dissolving compds. of various kinds of inorg. metals and org. metals into a solvent, such as water or alcohol, is supplied from a supply port 6 into a vessel 1 of a mist generating section (a) and inert gases, such as He, or reactive gases, of O<sub>2</sub>, etc., are introduced as a carrier gas from a gas introducing pipe 4. The soln. of a metallic compd. is misted by an ultrasonic vibrator, etc. The soln. is supplied together with the carrier gas from a

connecting port 5 into a pipeline (b). The rare gas, such as He, is then incorporated from a supply port 15 into the mist-contg. gas in such a manner that the volume % thereof attains  $\geq 90\%$ . The gaseous mixture is supplied as a discharge gas into a discharge pipe 17 and the glow discharge is generated under atm. pressure by impressing a voltage to an electrode 18 to generate plasma. The cap 22 of the discharge pipe 17 is removed and the high- quality thin films consisting of various kinds of the metal compds. are formed on the surface of the substrate 23 facing the discharge tube.

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacturing method and device of a thin film. It is related with the new still more detailed thin-film-fabrication method by atmospheric pressure glow discharge plasma useful also to the thin film forming of a multicomponent system quality [ this invention ] and efficient, and the device for it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as various kinds of metal, an alloy, and a method for forming the thin film of compounds, such as an oxide, carbide, and a nitride, further, Methods, such as the vacuum deposition and sputtering which carry out gaseous phase vacuum evaporation in a vacuum system, CVD, ion plating, and plasma CVD, the method by a plasma metal spray, etc. are known.

[0003] It is effective as the method using the vacuum low-pressure conditions of these, especially a method of forming a quality thin film in the case of ion plating or plasma CVD, and is utilized in manufacture of precision mechanical equipments, optical instruments, electron devices, semiconductors, etc. However, in the thin film forming by this conventional vacuum low-pressure method, the equipment for a vacuum system and a maintenance are required, and precision was required also of the conditional control for thin film forming, and, moreover, there was a fault that improvement in that efficiency was difficult. Therefore, it surely could not but become a high cost.

[0004] On the other hand, in order to perform a plasma metal spray under atmospheric pressure conditions, there was a fault that it was difficult for the target substance to have restrictions naturally and for the cost for a vacuum system to control the tissue and a presentation of a thin film precisely since [ of a not required thing ] it becomes thermal spraying in high temperature extremely. In any [ of a low-pressure method and a spraying process ] case, it was difficult to form the thin film of multicomponent systems, such as a multiple oxide, and it had a fault also in this point further again.

[0005] An object of this invention is to provide the new thin-film-fabrication method which can be made in view of the situation as above, can cancel the fault of the conventional method, enables formation of a quality and efficient thin film, and can moreover also make formation of a multicomponent system thin film easy, and the device for it.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention as what solves the above-mentioned technical problem An inorganic metal compound, an organic metallic compound, Or solution mist of the mixture is introduced into an atmospheric pressure glow discharge region by mixed gas with rare gas or rare gas, inactive gas, or reactive gas, and a manufacturing method of a thin film by atmospheric pressure glow discharge forming metal or a metallic-compounds content thin film in a substrate face is provided.

[0007] A condensator which carries out the cooling collection of the solvent which this invention contained as a device for it in a pipeline and mist which carry out floating conveyance of the solution mist of an inorganic metal compound, an organic metallic compound, or its mixture, It is a system for thin film deposition by discharge which has an electrode arranged to this pipeline, and induction of gas and a substrate pair-oriented open end part, From gas induction, mixed gas with rare gas or rare gas, inactive gas, or reactive gas is introduced, Voltage impressing to an electrode is made to generate atmospheric pressure glow discharge, and a manufacturing installation of

a thin film by atmospheric pressure glow discharge forming a thin film in a substrate face which counters an open end part of a pipeline is also provided.

[0008]

[Function] That is, this invention applies the glow-discharge-plasma art under the atmospheric pressure which the artificer has proposed as what already cultivates the new field of a plasma technic, or the pressure conditions beyond it. This atmospheric pressure plasma technic is made based on knowledge that glow discharge plasma stabilizes and generates on condition of more than the atmospheric pressure which could not expect at all, either from the conventional common general technical knowledge. Even if it does not adopt low-pressure vacuum conditions, glow discharge plasma stabilizes and generates, and as for the knowledge that the application as the industrial technique is possible, the Shinji origin of plasma reaction art is just cultivated.

[0009] Thin film forming's occurring as one application of this new plasma technic is also also having already proposed. However, about the policy for employing the feature of using atmospheric pressure conditions in the maximum efficiently in the application side, the examination is just going to be advanced now.

[0010] The method of thin film forming using the solution mist of this invention is created from such an examination process. In the method of this invention, although the source material for thin film forming is introduced to an atmospheric pressure glow discharge region as solution mist, as a source material in this case, various kinds of things of an inorganic metal compound and an organic metallic compound are used. For example, the proper thing of the metallic compounds of the inorganic matter or organicity of the halogenide of various metal and semimetal, a nitrate, sulfate, an phosphate, carbonate, organic acid salt, metal chelate compound, complex salt, an alcoholate, and others is illustrated.

[0011] If these source materials do not check thin film forming, they can be dissolved and used for various kinds of solvents. As a solvent in that case, the thing of water, alcohol, ether, ketone, and others is used suitably. solution mist can be formed, for example by a means publicly known as a nebulizer by use of an ultrasonic wave etc. - these mist -- gas -- it conveys "resemble mixed gas with rare gas or rare gas, inactive gas, or reactive gas more preferably" to a discharge zone.

[0012] On the occasion of the introduction to a discharge zone, it may heat beforehand. As rare gas, although helium, Ne, etc. are used, helium is used most suitably. Of course, it may be the mixed rare gas. For example, they are helium+Ne, helium+Ar, etc. It may mix with the carbon dioxide as inactive gas, and nitrogen gas, and may mix with reactive gas further. These are chosen according to a predetermined thin film presentation or its physical properties. For example, oxygen, hydrogen, nitrogen, hydrocarbon, ammonia, amine, fluorohydrocarbon, halogen, etc. are illustrated. Generally, when using these inactive gases and/or reactive gas, it is preferred that the rate of rare gas occupies more than 90 capacity %. For this reason, the rate of inactive gas or reactive gas is made into 10% or less. The pressure by the gas at the time of membrane formation can be made into atmospheric pressure or more than it from the pressure under the atmospheric pressure near the abbreviated atmospheric pressure. What is necessary is just to choose this pressure and the flow of gas suitably so that stable discharge for thin film forming may fully for carrying out floating conveyance of the solution mist be performed.

[0013] Terms and conditions, such as impressed electromotive force for discharge, concentration of solution mist, holding time in a discharge zone, are suitably chosen until now corresponding to publicly known knowledge and the thin film made into the

purpose. Anyway, the thin film fabrication in a well head is possible, without needing a vacuum system like the conventional vacuum evaporation, sputtering, plasma CVD, and laser CVD by this invention. The composition control of a thin film is easy. Since preparation of a raw material with high purity is easy, it is effective also in the thin film forming of a multicomponent system.

[0014]By this invention, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, Begin TiN, SiC, ITO, etc. and For example, BaTiO<sub>3</sub> of a ferroelectric, The thin film forming of PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> of an optoelectronics material, LiNbO<sub>3</sub> of piezoelectric material, PbTiO<sub>3</sub> of a pyroelectric material, a barista, a ferrite, and various kinds of other substances becomes possible.

[0015]Hereafter, an example is shown and this invention is explained in more detail.

[0016]

[Example]Drawing 1 is a lineblock diagram showing an example of the device for implementation of this invention. A raw material is used as solution and made into mist with the nebulizer. This mist is introduced into the discharge zone through a pipeline by helium (helium) gas. A ribbon heater and a condenser tube are for lessening the moisture which is a solvent component of raw material mist as much as possible.

[0017]Atmospheric pressure glow discharge is making helium (helium) gas introduce and generate. And as a substrate, Si and glass were used respectively and the ZnO thin film was formed using the solution mist of Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Table 1 shows the conditions for it.

[0018]

[Table 1]

Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 濃度 (C)	0.01、0.1および1.0M
基板温度	160～750℃
キャリアーHeガス流速 (Fc)	0.05～0.2l/min
放電Heガス流速 (Fd)	0.5～2.0l/min
開口端と基板との距離 (D)	2～20mm
キャリアーHeガス温度	170℃
ミスト生成電力	3.5V×0.5A
放電電力	100～150W
成膜時間	30～120min

[0019]As a result, in the case of the solution concentration 0.01M, the biggest membrane formation speed was obtained. At the substrate temperature of not less than 500 \*\*, the ZnO thin film was formed selectively. Powdered generation was also accepted at a lower temperature. The thin film formed below 600 \*\* is a ZnO film of a non-stacking tendency, and the ZnO thin film of C axis stacking tendency was generated at the time of substrate temperature conditions higher than this.

[0020]Drawing 2 shows the relation between substrate temperature and membrane formation speed. Similarly, it is also possible to form various thin films, such as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, and BaTiO<sub>3</sub>.

[0021]

[Effect of the Invention]By this invention, the quality and efficient thin film forming of preparation of a high grade raw material becomes it is easy and possible as

Are a manufacturing installation of a thin film by atmospheric pressure glow discharge provided with the above, mixed gas of rare gas or rare gas, and reactive gas is introduced from gas induction, voltage impressing to an electrode is made to generate atmospheric pressure glow discharge, and a thin film is formed in a substrate face which counters an open end part of a pipeline.

IRヒータ

Si基板  
ガラス基板

石英加熱板

2~20mm

熱電対

放電管

電極保護管

銅板電極

N<sub>2</sub>ガス

流量計 (0.5~7.0 g/min)

RF電源へ

流量計 (0.05~0.2 g/min)

Heガス

冷却水

リボンヒータ

原料  
水溶液

ネブライザー

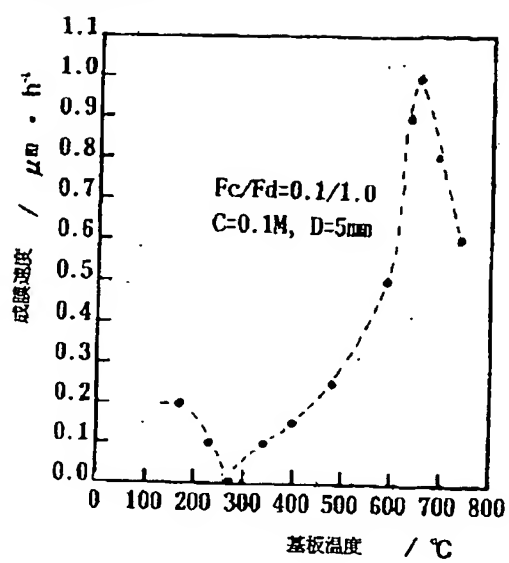
トラップ

排気

コック 2

コック 1

[Drawing 2]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-138761

(43) 公開日 平成7年(1995)5月30日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

C 2 3 C 16/50

H 0 1 L 21/205

識別記号

片内整理番号

P I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平5-39006

(22) 出願日 平成5年(1993)2月26日

(71) 出願人 390014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 丸山 一典

新潟県長岡市学校町1-4-18 長岡住宅  
1-105

(72) 発明者 小崎 益弘

埼玉県和光市下新倉843-15

(72) 発明者 岡崎 幸子

東京都杉並区高井戸東2-20-11

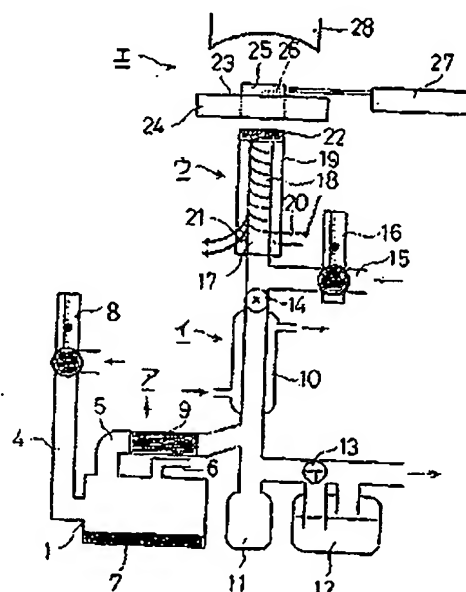
(74) 代理人 弁理士 西澤 利夫

(54) 【発明の名称】 薄膜の製造方法とその装置

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 高品質で、高効率な、多成分系の薄膜形成にも有用な、大気圧グロー放電プラズマによる新しい薄膜製造方法。

【構成】 無機金属化合物、有機金属化合物もしくはその混合物の溶液ミストを、希ガス、もしくは希ガスと不活性ガスあるいは反応性ガスとの混合ガスによる大気圧グロー放電域に導入し、基板23表面に金属または金属化合物含有薄膜を形成する。大気圧グロー放電による薄膜の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機金属化合物、有機金属化合物もしくはその混合物の溶液ミストを、希ガス、もしくは希ガスと不活性ガスあるいは反応性ガスとの混合ガスによる大気圧グロー放電域に導入し、基板表面に金属または金属化合物含有薄膜を形成することを特徴とする大気圧グロー放電による薄膜の製造方法。

【請求項2】 希ガス濃度が混合ガスの90%以上である請求項1の表面処理方法。

【請求項3】 無機金属化合物、有機金属化合物もしくはその混合物の溶液ミストを浮遊搬送する管路と、この管路に配置した電極およびガスの導入部と基板対向の開放端部とを有する放電による薄膜製造装置であって、ガス導入部からは希ガス、もしくは希ガスと反応性ガスとの混合ガスが導入され、電極への電圧印加により大気圧グロー放電を生成させ、管路の開放端部に対向する基板表面に薄膜を形成することを特徴とする大気圧グロー放電による薄膜の製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は薄膜の製造方法とその装置に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、高品質で、高効率な、多成分系の薄膜形成にも有用な、大気圧グロー放電プラズマによる新しい薄膜製造方法とそのための装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術とその課題】 従来より、各種の金属、合金、さらには酸化物、炭化物、窒化物等の化合物の薄膜を形成するための方法として、真空系において気相蒸着する真空蒸着、スパッタリング、CVD、イオンプレーティング、プラズマCVD等の方法や、プラズマ溶射による方法等が知られている。

【0003】 このうちの真空低圧条件を利用した方法、特にイオンプレーティングやプラズマCVDの場合には高品質な薄膜を形成することのできる方法として有効であり、精密機器、光学機器、電子デバイス、半導体等の製造において活用されている。しかしながら、従来のこの真空低圧法による薄膜形成においては、真空系のための設備、メンテナンスが必要であり、また薄膜形成のための条件制御にも精密さが要求され、しかもその効率の向上が難しいという欠点があった。従って、どうしても高コストにならざるを得なかった。

【0004】 一方、プラズマ溶射は、大気圧条件下で行うため、真空系のためのコストは必要でないものの、極めて高温での溶射となるため、対象となる物質にはおのずと制約があり、かつ、薄膜の組織や組成を精密に制御することが難しいという欠点があった。さらにまた、低圧法および溶射法のいずれの場合にも、複合酸化物等の多成分系の薄膜を形成することは難しく、この点においても欠点があった。

【0005】 この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであって、従来方法の欠点を解消し、高品質で、高効率な薄膜の形成を可能とし、しかも多成分系薄膜の形成をも容易とすることのできる、新しい薄膜製造法とそのための装置を提供することを目的としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 この発明は、上記の課題を解決するものとして、無機金属化合物、有機金属化合物、もしくはその混合物の溶液ミストを、希ガス、もしくは希ガスと不活性ガスあるいは反応性ガスとの混合ガスによる大気圧グロー放電域に導入し、基板表面に金属または金属化合物含有薄膜を形成することを特徴とする大気圧グロー放電による薄膜の製造方法を提供する。

【0007】 また、この発明は、そのための装置として、無機金属化合物、有機金属化合物もしくはその混合物の溶液ミストを浮遊搬送する管路およびミストに含有した溶媒を冷却捕集する冷却器と、この管路に配置した電極およびガスの導入部と基板対向の開放端部とを有する放電による薄膜形成装置であって、ガス導入部からは希ガス、もしくは希ガスと不活性ガスあるいは反応性ガスとの混合ガスが導入され、電極への電圧印加により大気圧グロー放電を生成させ、管路の開放端部に対向する基板表面に薄膜を形成することを特徴とする大気圧グロー放電による薄膜の製造装置をも提供する。

## 【0008】

【作用】 すなわち、この発明は、発明者がすでにプラズマ技術の新しい領域を拓くものとして提案している大気圧もしくはそれ以上の圧力条件下でのグロー放電プラズマ技術を応用したものである。この大気圧プラズマ技術は、旧来の技術常識からは全く予想もし得なかった大気圧以上の条件でグロー放電プラズマが安定して生成するとの知見に基づいてなされたものである。低圧真空条件を採用しなくともグロー放電プラズマが安定して生成し、その産業技術としての応用が可能であるとの知見は、まさにプラズマ反応技術の新次元を拓くものであった。

【0009】 この新しいプラズマ技術の一つの応用として薄膜形成があることもすでに提案していることでもある。ただ、大気圧条件を利用することの特徴をその応用面において最大限に生かしていくための方策については、その検討が今まさに進められているところである。

【0010】 この発明の溶液ミストを用いた薄膜形成の方法は、このような検討過程から創造されたものである。この発明の方法においては、薄膜形成のための原料物質は、溶液ミストとして大気圧グロー放電域へ導入するが、この際の原料物質としては、無機金属化合物、有機金属化合物の各種のものが利用される。たとえば各種金属、半金属のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、炭酸塩、有機酸塩、金属キレート化合物、錯塩、アルコール、その他の無機あるいは有機の金属化合物の



適宜なものが例示される。

【0011】これらの原料物質は、薄膜形成を阻害しないものであるならば各種の溶媒に溶解して使用することができる。その際の溶媒としては、水、アルコール、エーテル、ケトン、その他のものが適宜に使用される。溶液ミストは、たとえば超音波等の利用によるネブライザーとして公知の手段等によって形成でき、これらミストは、ガス、より好ましくは希ガス、もしくは希ガスと不活性ガス、あるいは反応性ガスとの混合ガスにによって放電域に搬送する。

【0012】放電域への導入に際しては、あらかじめ加熱しておいてもよい。また、希ガスとしては、He、Ne等が使用されるが最も好適にはHeが使用される。もちろん、混合された希ガスであってもよい。たとえばHe+Ne、He+Ar等である。不活性ガスとしての炭酸ガス、窒素ガスと混合してもよいし、さらには、反応性ガスと混合してもよい。これらは、所定の薄膜組成やその物性に依りて選択される。たとえば、酸素、水素、窒素、炭化水素、アンモニア、アミン、弗化炭化水素、ハロゲン等々が例示される。一般的には、これらの不活性ガスおよび/または反応性ガスを使用する場合には、希ガスの割合が90容置%以上を占めるようにするのが好ましい。このため、不活性ガスもしくは反応性ガスの割合は10%以下とする。成膜時のガスによる圧力は、略大気圧近傍の大気圧下の圧力から大気圧もしくはそれ以上とすることができる。この圧力、そしてガスの流量は、溶液ミストを浮遊搬送するに充分であって、かつ、薄膜形成のための安定な放電が行われるように適宜に選択すればよい。

【0013】放電のための印加電圧、溶液ミストの濃度や放電域での滞留時間等の諸条件は、これまで公知の知\*

\*見や、目的とする薄膜に対応して適宜に選択される。いずれにしても、この発明によって、従来の蒸着、スパッタリング、プラズマCVD、レーザーCVD等のように真空系を必要とすることなく、高効率での薄膜製造が可能である。薄膜の組成制御が容易である。純度の高い原料の調製が容易であることから、多成分系の薄膜形成にも有効である。

【0014】この発明によって、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $SnO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $AlN$ 、 $TiN$ 、 $SiC$ 、ITO等をはじめ、たとえば、強誘電体の $BaTiO_3$ 、オプトエレクトロニクス材料の $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ 、圧電材料の $LiNbO_3$ 、焦電材料の $PbTiO_3$ 、バリスタ、フェライト、その他各種の物質の薄膜形成が可能となる。

【0015】以下、実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。

【0016】

【実施例】図1は、この発明の実施のための装置の一例を示した構成図である。原料は水溶液とし、ネブライザーによりミストとしている。このミストは、ヘリウム(He)ガスにより放電域に管路を通じて導入している。リボンヒーターと冷却管は、原料ミストの溶媒成分である水分をできるだけ少くするためのものである。

【0017】大気圧グロー放電はヘリウム(He)ガスを導入して生成させている。そして、基板としては、 $Si$ およびガラスを各々使用し、 $Zn(NO_3)_2$ の水溶液ミストを用いて、 $ZnO$ 薄膜を形成した。表1は、このための条件を示したものである。

【0018】

【表1】

$Zn(NO_3)_2$ 濃度(C)	0.01、0.1および1.0M
基板温度	100~150℃
キャリアーHeガス流速(Fc)	0.05~0.2l/min
放電Heガス流速(Fd)	0.5~2.0l/min
開口端と基板との距離(D)	2~20mm
キャリアーHeガス温度	170℃
ミスト生成電力	3.5V×0.5A
放電電力	100~150W
成膜時間	30~120min

【0019】その結果、溶液濃度0.01Mの場合に最も大きな成膜速度が得られた。基板温度500℃以上において、 $ZnO$ 薄膜が選択的に形成された。より低い温度では粉末の生成も認められた。600℃以下で形成される薄膜は無配向性の $ZnO$ 膜で、C軸配向性の $ZnO$ 薄膜はこれよりも高い基板温度条件の時に生成された。

【0020】また、図2は、基板温度と成膜速度との関係を示したものである。同様にして、 $Fe_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $BaTiO_3$ 等の各種薄膜を形成することも可能である。

【0021】

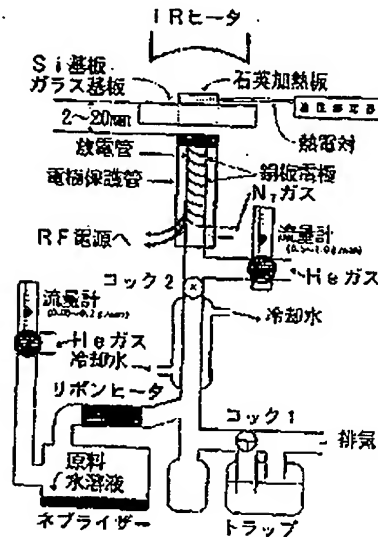
【発明の効果】この発明によって、以上詳しく説明した

通り、高純度原料の調製が容易で、高品質、高効率な薄膜形成が可能となる。また、多成分系薄膜の形成も容易となる。

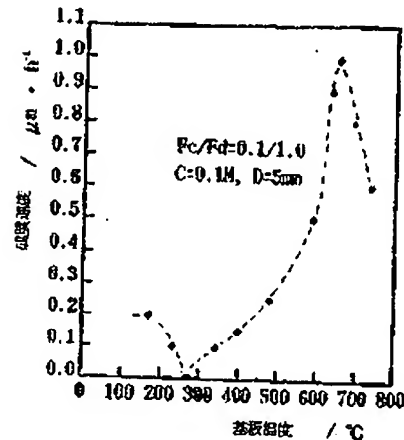
【図面の簡単な説明】

\*

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成6年2月25日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】薄膜の製造方法とその装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機金属化合物、有機金属化合物もしくはその混合物の溶液ミストを、希ガスもしくは希ガスに不活性ガスまたは反応性ガスの少なくともいずれか一方が混合された混合ガスからなる放電ガスによる大気圧グロー放電域に導入し、基板表面に金属または金属化合物含有薄膜を形成することを特徴とする大気圧グロー放電による薄膜の製造方法。

【請求項2】 希ガス濃度がガス成分の90容量%以上である請求項1の製造方法。

【請求項3】 無機金属化合物、有機金属化合物もしくはその混合物の溶液のミストを発生させるミスト発生部と、このミスト発生部に接続され、ミスト発生部において発生した溶液ミストを浮遊搬送する管路と、この管路に一端部が接続され、他端部には開放端が形成された本

体を有し、その外周に電源に接続される電極が巻回され、かつ前記管路側の端部には、希ガスもしくは希ガスに不活性ガスまたは反応性ガスの少なくともいずれか一方が混合された混合ガスからなる放電ガスを前記本体内に導入するガス導入部が接続されたプラズマ発生部と、このプラズマ発生部本体の開放端に対向させて基板を配置する基板ホルダーを有する基板支持部とからなることを特徴とする大気圧グロー放電による薄膜の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】この発明は薄膜の製造方法とその装置に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、高品質で、高効率な、多成分系の薄膜形成にも有用な、大気圧グロー放電プラズマによる新しい薄膜製造方法とそのため装置に関するものである。

【従来の技術とその課題】従来より、各種の金属、合金、さらには酸化物、炭化物、窒化物等の化合物の薄膜を形成するための方法として、真空系において気相蒸着する真空蒸着、スパッタリング、CVD、イオンプレーティング、プラズマCVD等の方法や、プラズマ溶射による方法等が知られている。このうちの真空低圧条件を利用した方法、特にイオンプレーティングやプラズマCVDの場合には高品質な薄膜を形成することのできる方

法として有効であり、精密機器、光学機器、電子デバイス、半導体等の製造において活用されている。しかしながら、従来のこの真空低圧法による薄膜形成においては、真空系のための設備、メンテナンスが必要であり、また薄膜形成のための条件制御にも精密性が要求され、しかも効率の向上が難しいという欠点があった。従って、どうしても高コストにならざるを得なかった。一方、プラズマ溶射は、大気圧条件下で行うため、真空系のためのコストは必要でないものの、極めて高温での溶射となるため、対象となる物質にはおのずと制約があり、かつ、薄膜の組織や組成を精密に制御することが難しいという欠点があった。さらにまた、低圧法および溶射法のいずれの場合にも、複合酸化物等の多成分系の薄膜を形成することは難しく、この点においても欠点があった。この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであって、従来方法の欠点を解消し、高品質で、高効率な薄膜の形成を可能とし、しかも多成分系薄膜の形成をも容易とすることのできる新しい薄膜製造法とそのための装置を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】この発明は、上記の課題を解決するものとして、無機金属化合物、有機金属化合物もしくはその混合物の溶液ミストを、希ガスもしくは希ガスに不活性ガスまたは反応性ガスの少なくともいずれか一方が混合された混合ガスからなる放電ガスによる大気圧グロー放電域に導入し、基板表面に金属または金属化合物含有薄膜を形成することを特徴とする大気圧グロー放電による薄膜の製造方法を提供する。また、この発明は、そのための装置として、無機金属化合物、有機金属化合物もしくはその混合物の溶液のミストを発生させるミスト発生部と、このミスト発生部に接続され、ミスト発生部において発生した溶液ミストを浮遊搬送する管路と、この管路に一端部が接続され、他端部には開放端が形成された本体を有し、その外周に電源に接続される電極が巻回され、かつ前記管路側の端部には、希ガスもしくは希ガスに不活性ガスまたは反応性ガスの少なくともいずれか一方が混合された混合ガスからなる放電ガスを前記本体内部に導入するガス導入部が接続されたプラズマ発生部と、このプラズマ発生部本体の開放端に対向させて基板を配置する基板ホルダーを有する基板支持部とからなることを特徴とする大気圧グロー放電による薄膜の製造装置をも提供する。

【作用】すなわち、この発明は、発明者がすでにプラズマ技術の新しい領域を拓くものとして提案している大気圧もしくはそれ以上の圧力条件下でのグロー放電プラズマ技術を応用したものである。この大気圧プラズマ技術は、旧来の技術常識からは全く予想もし得なかった大気圧以上の条件でグロー放電プラズマが安定して生成するとの知見に基づいてなされたものである。低圧真空条件を採用しなくともグロー放電プラズマが安定して生成し、その産業技術としての応用が可能であるとの知見

は、まさにプラズマ反応技術の新次元を拓くものであった。この新しいプラズマ技術の一つの応用として薄膜形成があることは、すでに提案していることでもある。ただ、大気圧条件を利用することの特徴をその応用面において最大限に生かしていくための方策については、その検討が今まさに進められているところである。この発明の溶液ミストを用いた薄膜形成の方法は、このような検討過程から創造されたものである。この発明の方法においては、薄膜形成のための原料物質は、溶液ミストとして大気圧グロー放電域へ導入するが、この際の原料物質としては、無機金属化合物もしくは有機金属化合物の各種のものが利用される。たとえば各種金属、合金のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、炭酸塩、有機酸塩、金属キレート化合物、錯塩、アルコラート、その他の無機あるいは有機の金属化合物の適宜なものが例示される。これらは混合物として使用することも可能である。また、これらの原料物質は、薄膜形成を阻害しないものであるならば各種の溶媒に溶解して使用することができる。その際の溶媒としては、水、アルコール、エーテル、ケトン、その他のものが適宜に使用される。溶液ミストは、たとえば超音波等の利用によるネブライザーとして形成することができる。この溶液ミストは、放電域への導入に際して、あらかじめ加熱しておいてもよい。放電ガスとしては、希ガスもしくは希ガスに不活性ガスまたは反応性ガスの少なくともいずれか一方が混合された混合ガスを使用することができる。すなわち、希ガスの単体または混合物、希ガスと不活性ガスとの混合物、希ガスと反応性ガスとの混合物、および希ガスと不活性ガスおよび反応性ガスとの混合物が例示される。希ガスとしては、He、Ne等が使用されるが最も好適にはHeが使用される。希ガスの混合物としては、たとえばHe+Ne、He+Ar等が例示される。不活性ガスとしては、炭酸ガス、窒素ガス等が例示され、反応性ガスとしては、たとえば、酸素、水素、窒素、炭化水素、アンモニア、アミン、弗化炭化水素、ハロゲン等々が例示される。これらは、所定の薄膜組成やその物性に応じて選択される。放電域に導入されるガス成分に関しては、一般的に、原料ミストをも含めて考慮すると、希ガスの割合が90容置%以上を占めるようにするのが好ましい。すなわち、原料ミスト、もしくは不活性ガスおよび/または反応性ガスを使用する場合には、これらのガス成分と原料ミストとを合わせて100容置%以下とする。成膜時のガス圧は、略大気圧近傍の大気圧下の圧力から大気圧もしくはそれ以上とすることができる。この圧力、そしてガスの濃度は、溶液ミストの放電域への導入と薄膜形成のための安定なグロー放電の生成とが実現されるように適宜に選択すればよい。放電のための印加電圧、溶液ミストの濃度や放電域での滞留時間等の諸条件は、これまで公知の知見や、目的とする薄膜に対応して適宜に選択される。いずれにしても、この発明によっ

て、従来の蒸着、スパッタリング、プラズマCVD、レーザーCVD等のように真空系を必要とすることなく、高効率での薄膜製造が可能である。薄膜の組成制御が容易である。純度の高い原料の調製も容易であることから、多成分系の薄膜形成にも有効である。この発明によって、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $SnO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $AlN$ 、 $TiN$ 、 $SiC$ 、 $ITO$ 等をはじめ、たとえば、強誘電体の $BaTiO_3$ 、オプトエレクトロニクス材料の $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ 、圧電材料の $LiNbO_3$ 、無電材料の $PbTiO_3$ 、バリスタ、フェライト、その他各種の物質の薄膜形成が可能となる。以下、実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。

【実施例】図1は、この発明の薄膜の製造装置の一実施例を概念的に例示した構成図である。この図1に例示したように、薄膜の製造装置は、大別すると、ミスト発生部(A)、管路(I)、プラズマ発生部(U)および基板支持部(E)の4つの部位からなる構成を有している。ミスト発生部(A)では、無機金属化合物、有機金属化合物もしくはその混合物の原料溶液のミストを発生させる。管路(I)は、ミスト発生部(A)で発生させた原料ミストを浮遊状態でプラズマ発生部(U)に搬送するためのものであり、この管路(I)は、ミスト発生部(A)とプラズマ発生部(U)のそれぞれに接続している。プラズマ発生部(U)には、希ガスもしくはこれと不活性ガスまたは反応性ガスの少なくともいずれか一方が混合された混合ガスからなる放電ガスが導入され、これらのガスを励起して略大気圧下にグロー放電を発生させる。そして、この大気圧グロー放電域に上記した原料ミストが搬送され、これを化学的に活性化する。基板支持部(E)には、被処理用の基板が配置され、この基板表面に、プラズマ発生部(U)からの活性化された原料ミストが吹き付けられ、薄膜が形成する。図2は、図1に例示したミスト発生部(A)の一例を示した斜視図である。この図2の例においては、中空球状とした容器(1)の底部に超音波振動子(2)が設けられている。この超音波振動子(2)には、DC電源(3)が電気的に接続されている。容器(1)の上部には、He等のキャリアガスを導入するキャリアガス導入口(4)。図1に例示した管路(I)に接続される接続口(5)。および無機金属化合物、有機金属化合物もしくはその混合物の原料溶液の供給口(6)が備えられている。原料溶液(7)は、原料供給口(6)を通じて容器(1)内部に導入される。このようなミスト発生部(A)では、原料供給口(6)より原料溶液(7)を容器(1)内部に導入した後に、DC電源(3)をONにし、超音波振動子(2)を作動させながら、キャリアガス導入口(4)よりHe等のキャリアガスを容器(1)内部に導入することで、原料溶液(7)の微細なミストが発生し、キャリアガスの流れに伴われてそのミストが浮遊しつつ、接続

口(5)から図1に例示した管路(I)に向かって流れ出る。原料ミストを浮遊させながら搬送するキャリアガスとしては、前記の放電ガスと同様のガス成分を用いることができる。すなわち、希ガスもしくは希ガスと不活性ガスまたは反応性ガスの少なくともいずれか一方との混合ガスとすることができる。これらのガス成分も、所定の薄膜組成やその物性に応じて適宜に選択される。なお、図1に例示したように、キャリアガス導入口(4)には、キャリアガスの流量を制御するために流量計(8)を設けることができる。また、接続口(5)から管路(I)への導入部には、リボンヒータ(9)を設けることもできる。このリボンヒータ(9)は、キャリアガスによって運ばれる原料ミストを加熱するためのものである。この発明の薄膜の製造装置においては、ミスト発生部(A)としてこの図2に例示したようなミスト発生部の他に、たとえば圧縮気体によるもの、さらには回転円盤によるもの等の適宜なものを採用することも可能である。また図1に例示したように、管路(I)には冷却管(10)を接続している。この冷却管(10)は、上記したリボンヒータ(9)とともに、原料ミスト中の含有水分量を低減させるためのものである。含有水分量が多くなると、プラズマ発生部(U)における大気圧グロー放電プラズマが不安定となりやすくなる。プラズマ発生部(U)と反対側の管路(I)の端部には、除去した余分な水分等を受けるための容器(11)が接続され、また、その端部から分岐させてトラップ(12)をコック(13)を介して接続している。余剰のガス成分等をこのトラップ(12)を経由させて外部に排気することができる。一方、管路(I)とプラズマ発生部(U)の間には、別のコック(14)が接続されるとともに、前記した放電ガスを導入するガス導入部(15)が設けられている。このガス導入部(15)より、プラズマ発生部(U)に放電ガスを導入することができる。ガス導入部(15)には、ガス流量を制御するために流量計(16)を設けることができる。図3は、図1に例示したプラズマ発生部(U)および基板支持部(E)の一例を示した斜視図である。この図3の例においては、プラズマ発生部(U)は、本体としての円筒状の放電管(17)を備えている。この放電管(17)の下端部は、図1に例示した管路(I)に接続されており、上端部には上方に開口した開放端を設けている。また、放電管(17)の外周には、電極としての銅板電極(18)が2枚巻き付けられ、この銅板電極(18)はたとえば13.56MHz、最大出力500WのRF電源に電気的に接続することができる。電極の種類としては、銅板に限定されることはなく、その他にも適宜なものを採用することができる。このような放電管(17)の内部に、前記の放電ガスがガス導入部(15)より導入される。放電管(17)としては、たとえば石英管を使用することができる。また、放電管(17)は、管路(I)と一

体としてもよい。さらにプラズマ発生部(ウ)には、放電管(17)の外側に中空状の電極保護管(19)が設けられ、この電極保護管(19)の内部に放電管(17)を収納している。電極保護管(19)は、下端面に放電管(17)を内部に挿入するための開口部を有し、下端側面部にはガス導入口(20)およびこれに対向する排気口(21)を有している。また、上端部には中空状のキャップ(22)が設けられている。電極保護管(19)のガス導入口(20)からは、放電管(17)の外周に巻き付けられた銅板電極(18)等の電極が、大気圧グロー放電プラズマの発生に伴う加熱によって酸化されるのを防止するためのガス成分を導入することができる。大気圧グロー放電プラズマの発生により銅板電極(18)等の電極は加熱され、酸化されやすくなる。このようにして電極酸化が生ずると、大気圧グロー放電プラズマが不安定なものになってしまう。これを防止するために、電極保護管(19)のガス導入口(20)より酸化を抑制するガスを導入する。そのようなガス成分としては、電極酸化を抑制することのできる性質を有するものであれば特に制限はなく、たとえば $N_2$ を例示することができる。電極保護管(19)の内部に導入されたガス成分は、排気口(21)より電極保護管(19)の外部に排出される。このような電極保護管(19)としては、たとえばガラス管を使用することができる。なお、より一層、銅板電極(18)等の電極の酸化を防止するために、電極全体をたとえばガラステープで巻き、そして、上記の電極保護管(19)に収納するようにしてもよい。このようなプラズマ発生部(ウ)においては、ガス導入部(15)より放電ガスを導入し、銅板電極(18)にRF電力を投入することで、略大気圧下に安定なグロー放電プラズマが生成する。またこの図3の例においては、プラズマ発生部(ウ)の放電管(17)の上部開放端に対向させて、基板(23)を配置することができるように、基板支持部(エ)は、中空状の基板ホルダー(24)を備えている。基板(23)は、この基板ホルダー(24)の上面に配置され、基板ホルダー(24)の開口部を介して放電管(17)の開放端に対向する。なお、基板ホルダー(24)については、必要に応じて、基板(23)に直接反応性ガスを吹き付けることができるように、反応ガスの導入管を設置することも可能である。また、基板(23)の上部には、基板(23)を均一に加熱するための加熱板(25)が設けられている。この加熱板(25)の内部には、基板(23)の温度測定用の熱電対(26)が設けられており、

温度測定器(27)に電気的に接続されている。加熱板(25)の材質については特に制限はなく、たとえば石英板等とすることができる。加熱板(25)の上部には、基板(23)を加熱する手段としてIRヒータ(28)が設けられている。さらにこの図3の例においては、以上のプラズマ発生部(ウ)およびIRヒータ(28)を除いた基板支持部(エ)をケース体(29)に収納してもよい。ケース体(29)の前面部には蝶番(30)により側面部に連結されとともに、回転自在とした扉(31)が設けられている。放電管(17)は、電極保護管(19)とともに固定アーム(32)によりこのケース体(29)の内部に配座固定されている。扉(31)と対向するケース体(29)の背面には、基板ホルダー(24)を上下動自在とする開口部(33)が形成されている。基板ホルダー(24)の後方には固定アーム(34)が接続されており、この固定アーム(34)がケース体(29)背面に設けた開口部(33)に挿入され、基板ホルダー(24)を所定の高さ範囲内で上下動自在とし、適宜な位置に基板を固定することができるようにしている。このようなケース体(29)上面には、中央部に石英板等の加熱板(35)を設けた蓋(36)が設けられている。この蓋(36)の加熱板(35)の上方に、上記したIRヒータ(28)が配座されている。つまり、基板(23)の加熱は、IRヒータ(28)から照射される赤外線により、加熱板(35)(25)を介して行われるようにしている。一方、ケース体(29)の下面には、排気口(37)が形成されており、強制排気を行うドラフター等に接続可能としている。電極保護管(19)の排気口(21)から排出される $N_2$ 等のガス成分をケース体(29)から外部に排気することができる。

#### 薄膜の作成

たとえば図1、図2および図3に示したような装置を用いて、原料溶液として硝酸亜鉛 $[Zn(NO_3)_2]$ 水溶液を使用し、次の表1に示したような条件において、放電管(17)の外周に巻き付けられた銅板電極(18)にRF電力を投入し、放電管(17)の内部に大気圧グロー放電プラズマを発生させ、このプラズマ領域にミスト発生部(ア)で発生させた $Zn(NO_3)_2$ 水溶液のミストを導入した。そして、スライドガラス、石英板およびシリコンウエハーの各基板上に薄膜の作成を試みた。

【表1】

Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 濃度(C)	0.01, 0.1および1.0M
基板温度	160~750℃
キャリアHeガス流量(Fc)	0.05~0.2l/min
放電Heガス流量(Fd)	0.5~2.0l/min
開口端と基板との距離(D)	2~20mm
キャリアHeガス温度	170℃
ミスト発生電力	8.5V×0.5A
放電電力	100~150W
成膜時間	30~120min

なお、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液のミスト発生および大気圧グロー放電プラズマ発生に際してのキャリアガスおよび放電ガスとしては、ともにHeガスを用いた。また、大気圧グロー放電プラズマの安定性を良好とするために、キャリアガスと放電ガスの流量比(Fc/Fd)を0.1以下に設定した。その結果、基板温度500℃以上において薄膜が選択的に形成され、500℃未満においては薄膜と粉末とが混合したものが形成された。図4のa、bおよびcは、各々、基板温度250±10℃、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液濃度(C)0.01Mおよび流量比(Fc/Fd)0.1/1.0に設定し、放電管開口端と基板との距離(D)をそれぞれ20mm、10mmおよび5mmとした時に得られた基板表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。また、図5のa、b、cおよびdは、各々、C=0.01M、Fc/Fd=0.1/1.0およびD=5mmに設定し、基板温度を720、680、630および550℃とした時に得られた試料の基板表面のSEM写真である。これらの図4および図5から明らかであるように、基板にはほぼ均一な表面が形成され、また、粉末および膜状に付着した粒子の粒径はおよそ1μmであった。また、形成された薄膜について、X線回折装置(XRD)を用いて同定した。その結果の一例を示したものが図6である。この図6からも明らかであるように、基板表面に付着した膜は、酸化亜鉛(ZnO)であることが確認された。また、基板温度の上昇に伴って(112)面のピークが強くなっていることも確認された。図7は、得られたZnO膜のピーク強度の比を基板温度に対してプロットした相関図である。ZnO膜は、(112)面方向に配向することが知られている。この図7からも明らかであるように、得られたZnO膜は、基板温度630℃付近から次第に配向し、およそ680℃で極大となった後に減少することが認められた。さらに、このZnO膜の配向性について、ロッキング曲線の測定も行った。その結果の一例を示したものが図8のaおよびbである。これらの図8のaおよびbからも明らかであるように、基板温度が高くなるにつれて半値幅(σ)が小さくなっており、C軸配向性が高くなっていることが確認された。また、中心線からロッキングカーブピークまでのずれ(m)は、基板温度によらずほぼ一定で、基

板に対して垂直に配向していることも認められた。さらにまた、得られたZnO膜について、紫外-可視吸収スペクトルを測定し、光学バンドギャップを算出した。その結果を示したものが図9である。なお、この測定には、石英基板上に形成させたZnO膜(基板温度550℃および630℃)を使用した。この図9からも明らかであるように、光学バンドギャップは、3.30eVであり、バルクのバンドギャップが3.20eVであることから、ほとんど不純物の混入のないZnO膜が形成されたことが確認された。図10および図11は、各々、Fc/Fd=0.1/1.0およびD=5mmに設定し、各濃度(C)に調整したZn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液を用いて作成したZnO膜の成膜速度の基板温度に対する関係について示した相関図である。C=0.1および1.0Mの試料については、図7に示したカーブとはほぼ一致するカーブが得られ、基板温度620℃付近で成膜速度は最大となった。一方、C=0.01Mの試料については、図11に示したように、他の濃度の場合に比べ、成膜速度は増大した。また、図10にも例示したように、基板温度300℃では薄膜の形成が行われなかったが、これは、ZnO粉末がおよそ300℃で酸素の脱着を起こし、基板の熱エネルギーがこの反応に使用され、あるいはプラズマのエッチング速度と基板上での不均一核生成速度がほぼ同じになったためと考えることができる。以上と同様に、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、BaTiO<sub>3</sub>等の各種薄膜を成膜することが可能である。もちろんこの発明は以上の例によって限定されるものではない。装置の細部構造および反応条件等については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【発明の効果】この発明によって、以上詳しく説明した通り、高純度原料の調製が容易で、高品質、高効率な薄膜形成が可能となる。また、多成分系薄膜の形成も容易となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の薄膜の製造装置の一実施例を概念的に例示した構成図である。

【図2】図1に例示したミスト発生部の一例を示した斜視図である。

【図3】図1に例示したプラズマ発生部および基板支持

部の一例を示した斜視図である。

【図4】a, bおよびcは、各々、基板温度 $250 \pm 10$  °C、 $Zn(NO_3)_2$ 水溶液濃度(C) 0.01Mおよび流量比( $F_c/F_d$ ) 0.1/1.0に設定し、放電管開口端と基板との距離(D)をそれぞれ20mm、10mmおよび5mmとした時に得られた基板表面の、図面代用の走査型電子顕微鏡写真である。

【図5】a, b, cおよびdは、各々、C=0.01M、 $F_c/F_d=0.1/1.0$ およびD=5mmに設定し、基板温度を720、680、630および550°Cとした時に得られた基板表面の、図面代用の走査型電子顕微鏡写真である。

【図6】X線回折装置による回折ピークの一例を示した回折ピーク図である。

【図7】ZnO膜のピーク強度の比を基板温度に対してプロットした相関図である。

【図8】aおよびbは、各々、ZnO膜についてのロッキング曲線の一例を示した分布図である。

【図9】ZnO膜についての光子エネルギーと吸光係数の2乗との関係を示した相関図である。

【図10】ZnO膜の成膜速度の基板温度に対する関係について示した相関図である。

【図11】ZnO膜の成膜速度の基板温度に対する関係について示した相関図である。

#### 【符号の説明】

- ア ミスト発生部
- イ 管路
- ウ プラズマ発生部
- エ 基板支持部
- 1 容器
- 2 超音波振動子
- 3 DC電源
- 4 キャリアガス導入口
- 5 接続口
- 6 原料溶液供給口
- 7 原料溶液
- 8 流量計
- 9 リボンヒータ
- 10 冷却管
- 11 容器
- 12 トラップ
- 13 コック
- 14 コック
- 15 ガス導入部
- 16 流量計
- 17 放電管
- 18 銅板電極
- 19 電極保護管
- 20 ガス導入口
- 21 排気口
- 22 キャップ

- 23 基板
- 24 基板ホルダー
- 25 加熱板
- 26 熱電対
- 27 温度測定器
- 28 IRヒータ
- 29 ケース体
- 30 嗅香
- 31 扉
- 32 固定アーム
- 33 開口部
- 34 固定アーム
- 35 加熱板
- 36 蓋
- 37 排気口

#### 【手続修正1】

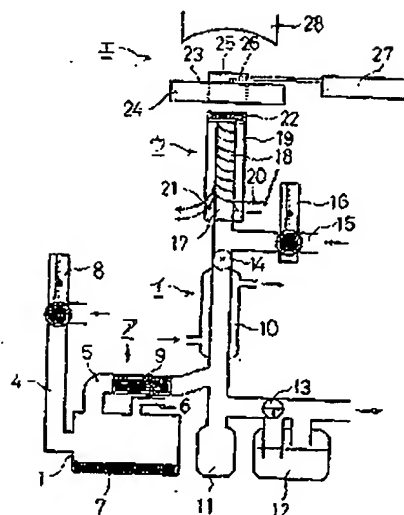
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】



#### 【手続修正2】

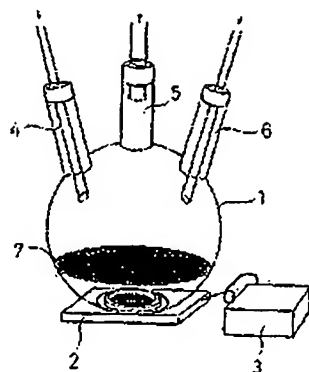
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

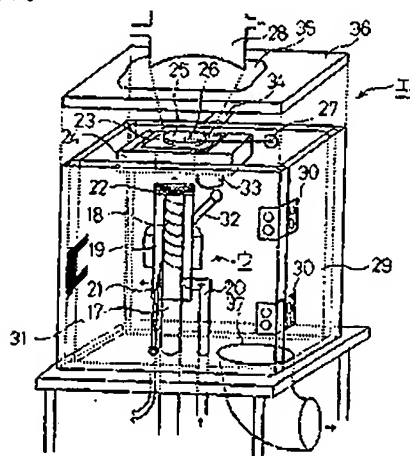
【補正方法】変更

【補正内容】

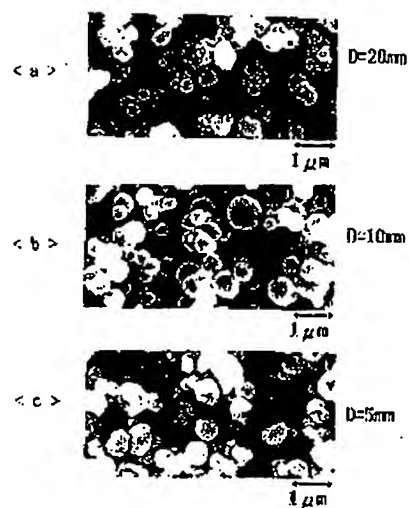
【図2】



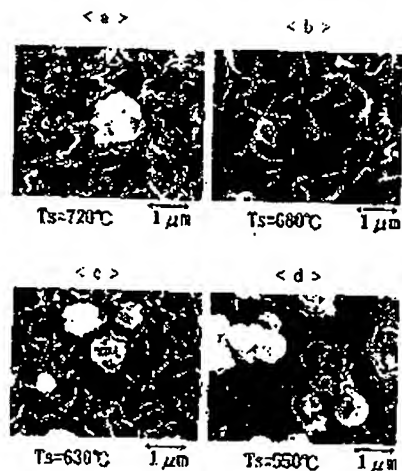
【手続補正3】  
 【補正対象書類名】図面  
 【補正対象項目名】図3  
 【補正方法】追加  
 【補正内容】  
 【図3】



【手続補正4】  
 【補正対象書類名】図面  
 【補正対象項目名】図4  
 【補正方法】追加  
 【補正内容】  
 【図4】

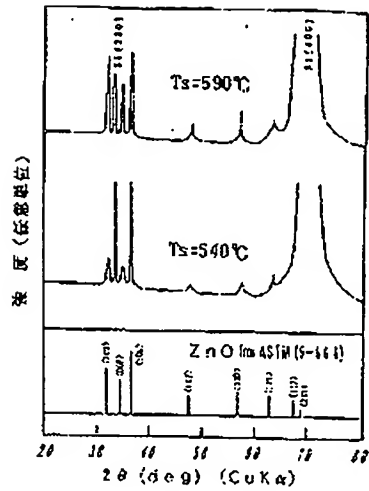


【手続補正5】  
 【補正対象書類名】図面  
 【補正対象項目名】図5  
 【補正方法】追加  
 【補正内容】  
 【図5】



【手続補正6】  
 【補正対象書類名】図面  
 【補正対象項目名】図6  
 【補正方法】追加  
 【補正内容】  
 【図6】





【手続補正7】

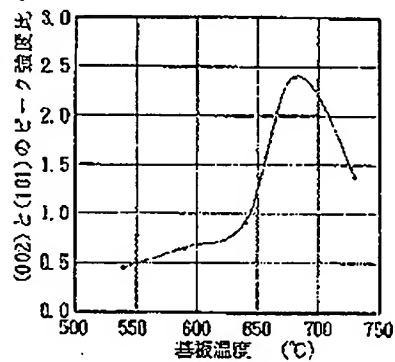
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図7

【補正方法】追加

【補正内容】

【図7】



【手続補正8】

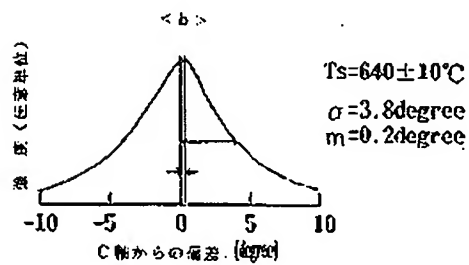
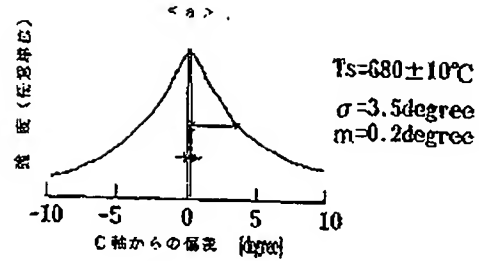
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図8

【補正方法】追加

【補正内容】

【図8】



【手続補正9】

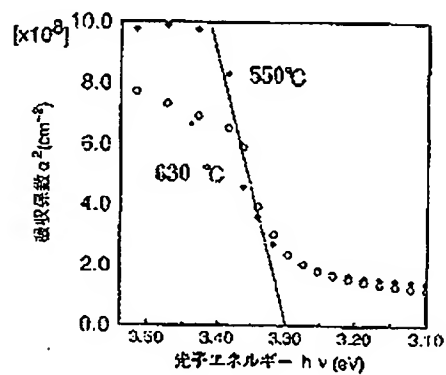
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図9

【補正方法】追加

【補正内容】

【図9】



【手続補正10】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図10

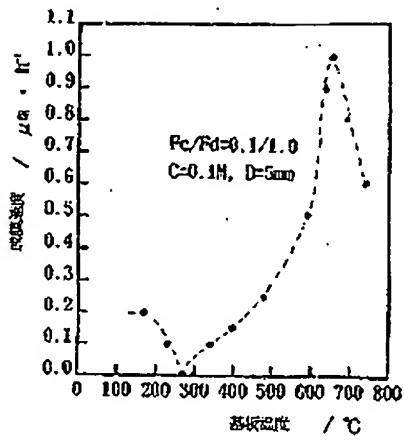
【補正方法】追加

【補正内容】

【図10】

(12)

特開平7-138761



【手続修正11】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図11

【補正方法】追加

【補正内容】

【図11】

